

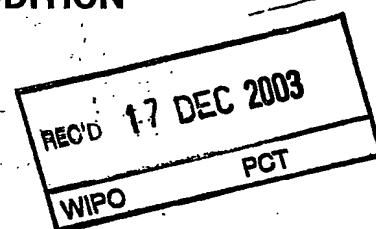


BEST AVAILABLE COPY

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE



Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 JAN. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DR 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>17 DEC 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0216015</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>17 DEC. 2002</b> DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		<b>Réservé à l'INPI</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  L'AIR LIQUIDE S.A. Service Propriété Intellectuelle 75, Quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) S6079 SMB/MR					
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie					
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>			<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>		
Demande de brevet			<input checked="" type="checkbox"/>		
Demande de certificat d'utilité			<input type="checkbox"/>		
Demande divisionnaire			<input type="checkbox"/>		
Demande de brevet initiale			N° _____ Date ____/____/____		
ou demande de certificat d'utilité initiale			N° _____ Date ____/____/____		
Transformation d'une demande de brevet européen			<input type="checkbox"/>		
Demande de brevet initiale			N° _____ Date ____/____/____		
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  Procédé de génération d'un mélange de synthèse CO-H2 sous pression par oxydation partielle catalytique en minimisant la formation de suies.					
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>			Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
<b>5 DEMANDEUR</b>			<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
Nom ou dénomination sociale			L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés GEORGES CLAUDE		
Prénoms					
Forme juridique					
N° SIREN			. . . . .		
Code APE-NAF			. . . .		
Adresse	Rue	75, Quai d'Orsay			
	Code postal et ville	75321 PARIS CEDEX 07			
Pays			FRANCE		
Nationalité			Française		
N° de téléphone (facultatif)					
N° de télécopie (facultatif)					
Adresse électronique (facultatif)					

REMISE DES PIÈCES DATE <b>17 DEC 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0216015</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		S6079 SMB/MR	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		MELLUL-BENDELAC	
Prénom		Sylvie	
Cabinet ou Société		L'AIR LIQUIDE Service Propriété Intellectuelle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		Pouvoir Général 10 568	
Adresse	Rue	75, Quai d'Orsay	
	Code postal et ville	75321	PARIS CEDEX 07
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.40.62.57.53	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.40.62.56.95	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition.)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) MELLUL-BENDELAC Sylvie Paris, le 13 décembre 2002		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

La présente invention concerne le domaine des procédés de production d'un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène ( $H_2$ ) et du monoxyde de carbone (CO) à partir d'au moins un hydrocarbure, dans lequel on opère une oxydation catalytique partielle d'au moins un hydrocarbure, en présence  
5 d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, pour produire un mélange d'hydrogène et du monoxyde de carbone.

L'hydrogène est un gaz largement utilisé notamment dans le domaine de la chimie.

Ainsi, la production annuelle globale d'hydrogène est de l'ordre de 50  
10 milliards de  $m^3$  dont 95 % sont utilisés en raffinage, en pétrochimie, pour la synthèse de méthanol (MeOH) ou encore pour la production d'ammoniac ( $NH_3$ ).

L'hydrogène marchand, c'est-à-dire la production non captive, ne représente donc que quelques pour cents de cette production globale.

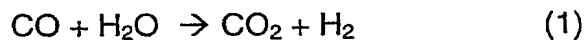
Or, compte tenu des besoins croissants en hydrogène marchand, de  
15 l'ordre d'environ + 10 % par an, et des futurs besoins pressentis dans l'industrie en général, notamment en chimie, en pétrochimie, en métallurgie, en électronique, en chimie fine, dans la production d'énergie décentralisée, des transports propres et non polluants, en utilisant les piles à combustible, et compte tenu des problèmes soulevés par l'infrastructure de distribution de ce  
20 produit, en particulier son transport, son stockage et les problèmes de sécurité qui y sont liés, il apparaît de plus en plus nécessaire de disposer de sources de production directement sur le site ("on site") d'utilisation.

La production d'hydrogène en grande quantité se fait principalement chez les raffineurs et les grands chimistes par différentes méthodes connues, à  
25 savoir :

---> par reformage à la vapeur d'eau des hydrocarbures d'origine pétrolière (naphta) ou du gaz naturel. C'est une réaction très endothermique, effectuée entre 800°C et 900°C avec un ou des catalyseurs et à haute pression, par exemple de l'ordre de 15 bars à 35 bars. Les brûleurs sont situés à  
30 l'extérieur des lits catalytiques et le mélange hydrocarbures/vapeur est préchauffé grâce à des échangeurs de chaleur qui utilisent les gaz chauds de combustion. Ce procédé permet d'atteindre des rapports de production  $H_2/CO$  entre 3 et 4 suivant le débit de vapeur.

---> par reformage mixte : c'est un procédé auto-thermique où l'énergie thermique nécessaire au reformage à la vapeur sur catalyseur est par exemple apportée par la combustion partielle de  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Par contre, le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  est plus faible que lors d'une production par reformage à la vapeur d'eau, c'est-à-dire de l'ordre de 2.2 à 2.5.

---> par oxydation partielle d'hydrocarbures. Ce procédé ne nécessite pas de catalyseur. La réaction est effectuée entre  $1300^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$  avec peu ou sans vapeur. Ce procédé est exothermique mais produit moins d'hydrogène que les procédés précédents. C'est pourquoi il est nécessaire de favoriser au maximum la réaction de production d'hydrogène par conversion du  $\text{CO}$  en présence de vapeur d'eau et sur catalyseur, selon la réaction (1) suivante (dite « réaction du gaz à l'eau ») :



De là, pour une production uniquement d'hydrogène, le reformage à la vapeur est le meilleur procédé actuel, en particulier lorsqu'il est associé à la réaction de conversion de gaz à l'eau et à un procédé PSA (Pressure Swing Adsorption = Adsorption à pression modulée) pour la purification de l'hydrogène ainsi produit.

Le rendement énergétique d'un tel procédé est excellent, c'est-à-dire jusqu'à 85% pour de grosses installations en valorisant la vapeur fatale.

Outre les unités de production spécifique, l'hydrogène marchand provient également d'autres sources, à savoir :

---> de la récupération de l'hydrogène produit dans des opérations de déshydrogénation en chimie et raffinage, par exemple par reformage et craquage catalytique ;

---> du détournement d'une partie de l'hydrogène produit chez les producteurs captifs quand il est en excès. Cependant, cette source tend à se tarir compte tenu des besoins croissants en hydrogène, d'une part, pour la désulfuration des charges pour satisfaire aux normes environnementales qui se mettent en place et, d'autre part, pour le traitement hydrogénant de charges de plus en plus lourdes.

---> de la production du coke en sidérurgie.

---> de l'électrolyse du chlorure de sodium (NaCl) où l'hydrogène est coproduit en même temps que le  $\text{Cl}_2$ .

Par ailleurs, il existe aussi de petites unités de production d'hydrogène faisant appel à la décomposition de molécules riches en atomes d'hydrogène, notamment par craquage thermique de  $\text{NH}_3$ , par reformage catalytique de  $\text{CH}_3\text{OH}$  ou par dissociation électrolytique de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Cependant, la production d'hydrogène à partir d'ammoniac ou de méthanol nécessite toujours une logistique de livraison de ces produits liquides.

De plus, l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) est un polluant néfaste pour l'environnement (toxicité, odeur, ...) et les réglementations sur ce produit deviennent de plus en plus sévères.

En outre, le prix d'achat de ces produits connaît des variations importantes qui tendent à pénaliser la rentabilité globale des procédés, en particulier dans le cas du méthanol.

Par ailleurs, la production d'hydrogène par électrolyse consomme beaucoup d'énergie (de l'ordre de  $5 \text{ kWh/Nm}^3$  d'hydrogène produit) et dans les pays où le prix de l'électricité est élevé, cette solution n'est pas adaptée pour des débits supérieurs à environ  $50 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .

Ces différents procédés de production d'hydrogène présentent donc de nombreux désavantages et aucun procédé de production actuel ne peut être considéré comme totalement satisfaisant du point de vue industriel.

Dans des travaux antérieurs, la Demanderesse s'était alors attachée à proposer un procédé de production d'hydrogène amélioré par rapport à ces procédés connus, c'est-à-dire qui soit de maintenance et de mise en œuvre aisées, d'investissement faible, qui utilise du gaz naturel ou du GPL pour la production d'hydrogène, et qui nécessite peu d'utilités telles eau, vapeur.....

En d'autres termes, ces travaux antérieurs (tels que décrits dans le document WO 01/62662) visaient à proposer un procédé de production d'hydrogène gazeux :

- qui soit peu consommateur d'énergie pour entretenir la réaction de production d'hydrogène, c'est-à-dire, si possible, mettant en œuvre une réaction auto-thermique ;

- ayant un rendement suffisant de conversion de l'hydrocarbure en hydrogène ;

- qui soit compact, d'investissement réduit et de simplicité d'entretien et d'utilisation ;

5           - qui autorise un démarrage automatique et un fonctionnement en toute sécurité, de préférence sans personnel sur place ;

- permettant d'utiliser une source primaire d'hydrocarbures peu chère;

- qui soit adapté aux productions moyennes, c'est-à-dire de 50 Nm<sup>3</sup>/h à 300 Nm<sup>3</sup>/h.

10           La solution apportée par ces travaux antérieurs peut alors être résumée ainsi : un procédé d'élaboration d'une atmosphère gazeuse, ayant des teneurs contrôlées en hydrogène et en monoxyde de carbone, à partir d'au moins un hydrocarbure léger choisi dans le groupe formé par les C1 à C4 tels que le gaz naturel le méthane, l'éthane ou un mélange de méthane et d'éthane, ou un  
15           mélange de butane et de propane, dans lequel :

(a) on opère une oxydation catalytique partielle d'au moins un hydrocarbure, à une température inférieure à 1200°C, à une pression de 3 à 20 bar; et en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, pour produire de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) et du monoxyde de carbone (CO) ;

20           (b) on récupère un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) et du monoxyde de carbone (CO).

(c) on soumet le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) à un refroidissement instantané (brutal) jusqu'à une température comprise entre -20°C et +80°C ;

25           (d) on soumet le mélange gazeux obtenu à l'étape (c) à une séparation de manière à produire un flux gazeux riche en hydrogène ;

et dans lequel on obtient, à l'étape (b) et/ou à l'étape (c), un mélange gazeux à une pression de 3 à 20 bars.

Dans ce procédé, seule la fraction d'hydrogène est valorisée. Le  
30           résiduaire est en revanche éliminé, par exemple par combustion dans une torchère.

On peut également citer les travaux de la Demanderesse tels que rapportés dans le document postérieur FR- 0116581 déposé le 20 décembre 2001, concernant la mise en place, en tête de réacteur, d'un nouvel arrangement

permettant de réaliser un pre-mélange homogène des réactifs entrants en toute sécurité.

Il est alors apparu que ces résultats antérieurs de la Demanderesse devaient être encore améliorés, notamment quant à la question du refroidissement (trempe) du gaz de synthèse ainsi produit et des risques de formation de suie induits, pour proposer une technologie améliorée car plus compacte, apte à produire un gaz de synthèse sensiblement à température ambiante.

La solution technique proposée selon la présente invention consiste alors à effectuer la réaction d'oxydation partielle et la trempe du gaz produit (en l'occurrence une trempe directe à l'eau) dans une seule et même enceinte, en réalisant un temps de transport du gaz entre les deux zones (zone réactionnelle et zone de trempe) qui soit extrêmement faible i.e inférieur à quelques dizaines de milli-secondes, typiquement inférieur à 50 ms. Cette trempe rapide (on peut dire instantanée ou quasi instantanée) va permettre de figer instantanément la composition du gaz et limiter la réaction de Boudouard ( $2 \text{ CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ) et donc la génération de suie néfaste pour le procédé. De plus la chaudronnerie du réacteur qui est mise au contact de cette atmosphère corrosive n'est plus exposée dans la plage de température critique ( $750^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$ ), propice à sa dégradation due au phénomène bien connu dans la littérature dit de « metal dusting ».

L'invention concerne alors un procédé d'élaboration d'une atmosphère gazeuse ayant des teneurs contrôlées en hydrogène et en monoxyde de carbone, dans lequel :

(a) on opère une oxydation catalytique partielle d'au moins un hydrocarbure, à une température inférieure à  $1200^\circ\text{C}$ , à une pression de 3 à 20 bar, et en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, pour produire de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) et du monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) ;

(b) on récupère un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) et du monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) ;

(c) on soumet le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) à un refroidissement par contact direct avec de l'eau sous pression jusqu'à une température comprise entre  $-20^\circ\text{C}$  et  $+80^\circ\text{C}$ ;



et dans lequel on obtient, à l'étape (b) et/ou à l'étape (c), un mélange gazeux à une pression de 3 à 20 bars ;

et se caractérisant en ce que l'on effectue ladite réaction d'oxydation catalytique ainsi que l'étape (c) de refroidissement dans une seule et même  
 5 enceinte, en réalisant un temps de transport du gaz entre les deux zones de réaction catalytique et de refroidissement qui soit inférieur à quelques dizaines de milli-secondes, préférentiellement inférieur à 50 ms.

Le procédé selon l'invention pourra par ailleurs adopter l'une ou plusieurs des caractéristiques techniques suivantes :

- 10 - on soumet le mélange gazeux obtenu à l'issue de l'étape (c) à une étape (d) de séparation de manière à produire un flux gazeux riche en hydrogène ;
- à l'étape (c), le refroidissement est opéré par passage du mélange à refroidir dans une douche d'eau sous pression.
- l'hydrocarbure est choisi dans le groupe des hydrocarbures légers (C1-  
 15 C4) formé par le gaz naturel, le méthane, l'éthane ou un mélange de méthane et d'éthane, ou un mélange de butane et de propane.
- l'hydrocarbure est le méthane ou le gaz naturel, le rapport de débits volumique  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  étant de préférence compris entre 1.2 et 2.1 .
- le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) et/ou à l'étape (c) est à une  
 20 pression de 4 à 20 bars.
- l'étape (a) est opérée à une pression de 6 à 12 bars.
- le gaz contenant de l'oxygène est un mélange gazeux contenant de l'azote et de l'oxygène, de préférence de l'air.
- le catalyseur est formé d'au moins un métal déposé sur un support  
 25 inerte, de préférence le métal est le nickel, le rhodium, le platine et/ou le palladium ou un alliage contenant au moins un de ces métaux.
- le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) contient approximativement 30 à 40% (en vol. ) d'hydrogène, 15 à 20% de CO et le reste étant de l'azote et éventuellement des traces de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou d'autres impuretés inévitables telles  
 30 qu'un résiduel de  $\text{C}_n\text{H}_m$ , de préférence le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) contient approximativement 31 à 34% (en vol. ) d'hydrogène, 17 à 19% de CO et le reste étant de l'azote et éventuellement des traces de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou d'autres impuretés inévitables telles qu'un résiduel de  $\text{C}_n\text{H}_m$ .

- l'étape (a) est opérée à une température comprise entre 600°C et 1090°C, de préférence de 850 à 1000°C.

- à l'étape (d), la séparation permet de produire un flux gazeux riche en hydrogène contenant au moins 80% d'hydrogène, de préférence de 99.9 % à 5 99.99999 % en volume d'hydrogène.

- la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par mise en œuvre d'un procédé PSA, d'un procédé TSA ou d'une séparation par perméation membranaire utilisant un ou plusieurs modules membranaire générant, d'une part, ledit flux gazeux riche en hydrogène et, d'autre part, un flux de gaz-déchets, 10 le flux de gaz-déchets étant avantageusement envoyé vers une unité de cogénération servant à produire de l'électricité, de préférence vers une chaudière.

- le procédé comporte l'étape supplémentaire de :

(e) soumettre le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) à une séparation de 15 manière à éliminer au moins une partie des impuretés dioxyde de carbone et/ou vapeur d'eau éventuellement présentes, et produire ainsi une atmosphère gazeuse ayant des teneurs contrôlées en hydrogène, en monoxyde de carbone et en azote.

- la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par mise en œuvre d'un 20 procédé PSA ou d'un procédé TSA mettant en œuvre au moins deux adsorbants fonctionnant en alternance, au moins l'un des adsorbants étant en phase de régénération pendant qu'au moins un autre des adsorbants est en phase de production dudit flux gazeux riche en hydrogène.

- la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par perméation 25 membranaire utilisant un ou plusieurs modules membranaire générant, d'une part, ledit flux gazeux riche en hydrogène et, d'autre part, un flux de gaz-déchets contenant principalement de l'azote et du monoxyde de carbone, et éventuellement de l'hydrogène résiduaire.

- on dispose de moyens aptes à permettre l'accélération du mélange 30 gazeux obtenu en sortie de réacteur entre lesdites deux zones de réaction et de refroidissement.

L'invention concerne également une installation d'élaboration d'une atmosphère gazeuse ayant des teneurs contrôlées en hydrogène et en monoxyde de carbone, comprenant :

- un réacteur d'oxydation catalytique partielle apte à oxyder au moins un hydrocarbure, à une température inférieure à 1200°C, à une pression de 3 à 20 bars, et en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, pour produire de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) et du monoxyde de carbone (CO) ;

5           - des moyens de refroidissement du mélange gazeux obtenu en sortie du dit réacteur, par contact direct avec de l'eau sous pression, jusqu'à une température comprise entre -20°C et +80°C;

et se caractérisant en ce que ledit réacteur et lesdites moyens de refroidissement sont situés dans une seule et même enceinte, de manière à  
10 réaliser un temps de transport du gaz entre les deux zones de réaction catalytique et de refroidissement qui soit inférieur à quelques dizaines de millisecondes, préférentiellement inférieur à 50 ms.

Préférentiellement, lesdits moyens de refroidissement comprennent une douche d'eau au sein de laquelle passe le mélange à refroidir.

15           Selon un des modes de réalisation de l'invention, l'installation comprend un système déflecteur, situé en aval des moyens de refroidissement, apte à séparer les gouttes d'eau afin d'éviter qu'elles ne soient entraînées par le gaz refroidi.

20           Selon un des modes de réalisation avantageux de l'invention, l'installation comprend un dispositif assurant l'alimentation et la re-circulation de l'eau de refroidissement sous pression, préférentiellement muni d'un système de filtration de l'eau de refroidissement sous pression.

25           Selon un autre des modes de réalisation avantageux de l'invention, l'installation comprend un système de cône inversé situé entre les deux zones de réaction catalytique et de refroidissement, apte à permettre l'accélération du mélange gazeux obtenu en sortie de réacteur entre lesdites deux zones de réaction et de refroidissement.

On conçoit alors que les avantages d'un tel arrangement sont notamment les suivants :

30           ▪ la composition du gaz est figée presque immédiatement : elle ne peut pas se dégrader puisque le procédé est sous contrôle thermodynamique (cette dégradation serait observée lors d'un abaissement de température lent où la thermodynamique du système fait évoluer négativement la composition du gaz de synthèse produit).

le risque de formation de suie est supprimé : en quelques secondes (préférentiellement en moins de deux secondes selon la présente invention) la température du gaz passe en dessous de 450°C, la réaction dite de Boudouard ne peut s'effectuer.

5 Dans ce domaine de la recherche de compacité, on pourra également se reporter aux travaux de la société PRAXAIR tels que rapportés dans le document EP-931 842 qui concerne un réacteur de production d'une atmosphère CO/H<sub>2</sub> réalisée sensiblement à pression atmosphérique pour le traitement thermique de métaux, par oxydation catalytique sur métal noble, avec  
10 trempe du mélange produit par échange thermique gaz/gaz (échange entre le gaz produit chaud et les réactifs entrants dans des systèmes tubulaires situés au sein d'une même enceinte), l'auteur s'attachant ici plutôt à réaliser un temps de parcours faible des réactifs entrants entre l'échangeur ayant servi à leur préchauffe et leur entrée dans le réacteur catalytique, ceci afin de limiter les  
15 pertes de chaleur mais aussi les risques de réactions prématurées entre les réactifs entrants avant que ceux-ci n'entrent en contact avec le catalyseur.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit, faisant référence aux figures annexées suivantes :

- la figure 1 qui montre, vue en coupe transversale, une installation de  
20 production d'hydrogène selon les travaux antérieurs de la Demanderesse;
- la figure 2 qui montre, vue en coupe transversale, une installation permettant la mise en œuvre de la présente invention.

On reconnaît sur la figure 1 un réacteur catalytique 5, alimenté en air 1 (préchauffé au travers d'un réchauffeur 3 et en gaz naturel 2, le mélange étant  
25 réalisé au niveau du mélangeur 4.

L'oxydation catalytique partielle (5) s'effectue à une température inférieure à 1200°C, à une pression de 3 à 20 bars, et l'on récupère en 6 un mélange gazeux contenant de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) et du monoxyde de carbone (CO).

30 Ce mélange gazeux est soumis en 7 à une trempe à l'eau jusqu'à une température comprise entre -20°C et +80°C. On note le système 8 de recyclage de l'eau de refroidissement.

Le mélange ainsi refroidi est alors soumis en 10 à une étape de séparation de type « PSA », de manière à produire en 11 un flux gazeux riche en hydrogène à une pression située dans la gamme de 3 à 20 bars.

A noter que le résiduaire 12 est en revanche éliminé sur une torchère 13.

5 Dans la figure 2, illustrant une installation conforme à l'invention, le mélange 20 d'hydrocarbure et de gaz comburant rencontre pour le mode de réalisation représenté ici, successivement, au sein d'une enveloppe réfractaire 32, une zone de billes inertes 21, une zone de catalyseur 22, puis une autre zone inerte 23.

10 En sortie de réacteur catalytique, le mélange ainsi obtenu (tel que comportant de l'hydrogène et du CO) aborde immédiatement une zone de refroidissement ici constituée d'une douche (pulvérisation) d'eau 24.

On visualise ici parfaitement le fait que le réacteur 32 et les moyens de refroidissement sont situés dans une seule et même enceinte 31 (enveloppe  
15 métallique), de manière à réaliser un temps de transport du gaz entre les deux zones de réaction catalytique et de refroidissement qui soit très faible, en l'occurrence inférieur à quelques dizaines de milli-secondes.

Le réacteur y est isolé par la présence d'un matériau isolant thermique 34.

On note sur cette figure la présence de trois éléments tout  
20 particulièrement avantageux caractérisant des modes de réalisations de l'invention :

- le système déflecteur 33, situé en aval des moyens de refroidissement, et apte à séparer les gouttes d'eau afin d'éviter qu'elles ne soient entraînées par le gaz refroidi.

- 25 - un système de cône inversé 35 qui permet très avantageusement de réduire encore le temps de transport du gaz entre le réacteur et la zone de refroidissement : par sa mise en place entre le réacteur catalytique et les moyens de refroidissement il permet d'une part l'accélération du mélange gazeux produit, d'autre part son injection substantiellement au centre des  
30 moyens de refroidissement (ici la douche d'eau) pour une efficacité améliorée, et enfin en limitant ainsi le contact entre ce gaz chaud et le métal de l'enveloppe extérieure.

- une boucle (26, 27) assurant l'alimentation et la re-circulation de l'eau de refroidissement sous pression entre le bas de l'enceinte et les moyens de

douche. Cette boucle est également avantageusement équipée d'un système de filtration apte à piéger les éventuelles particules de suie et/ou de fines de catalyseur issues du procédé.

### REVENDEICATIONS

1. Procédé d'élaboration d'une atmosphère gazeuse ayant des teneurs contrôlées en hydrogène et en monoxyde de carbone, dans lequel :

5 (a) on opère une oxydation catalytique partielle (22) d'au moins un hydrocarbure, à une température inférieure à 1200°C, à une pression de 3 à 20 bars, et en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, pour produire de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) et du monoxyde de carbone (CO) ;

(b) on récupère à l'issue de l'étape (a) un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) et du monoxyde de carbone (CO) ;

10 (c) on soumet le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) à un refroidissement par contact direct avec de l'eau sous pression (24), jusqu'à une température comprise entre -20°C et +80°C;

et dans lequel on obtient, à l'étape (b) et/ou à l'étape (c), un mélange gazeux à une pression de 3 à 20 bars ;

15 caractérisé en ce que l'on effectue ladite réaction d'oxydation catalytique ainsi que l'étape (c) de refroidissement dans une seule et même enceinte (31), en réalisant un temps de transport du gaz entre les deux zones de réaction catalytique et de refroidissement qui soit inférieur à quelques dizaines de milli-secondes, préférentiellement inférieur à 50 ms.

20

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on soumet le mélange gazeux obtenu à l'issue de l'étape (c) à une étape (d) de séparation de manière à produire un flux gazeux riche en hydrogène.

25 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'à l'étape (c), le refroidissement est opéré par passage du mélange à refroidir dans une douche d'eau sous pression.

30 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydrocarbure est choisi dans le groupe formé par les hydrocarbures légers tels que le gaz naturel, le méthane, l'éthane ou un mélange de méthane et d'éthane, ou un mélange de butane et de propane.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydrocarbure est le méthane ou le gaz naturel, le rapport de débits volumique  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  étant de préférence compris entre 1.2 et 2.1.

5        6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) et/ou à l'étape (c) est à une pression de 4 à 20 bars.

10       7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape (a) est opérée à une pression de 6 à 12 bars.

15       8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz contenant de l'oxygène est un mélange gazeux contenant de l'azote et de l'oxygène, de préférence de l'air.

20       9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur est formé d'au moins un métal déposé sur un support inerte, de préférence le métal est le nickel, le rhodium, le platine et/ou le palladium ou un alliage contenant au moins un de ces métaux.

25       10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) contient approximativement 30 à 40% (en vol. ) d'hydrogène, 15 à 20% de CO et le reste étant de l'azote et éventuellement des traces de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou d'autres impuretés inévitables telles qu'un résiduel de  $\text{C}_n\text{H}_m$ , de préférence le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) contient approximativement 31 à 34% (en vol. ) d'hydrogène, 17 à 19% de CO et le reste étant de l'azote et éventuellement des traces de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou d'autres impuretés inévitables telles qu'un résiduel de  $\text{C}_n\text{H}_m$ .

30       11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape (a) est opérée à une température comprise entre  $600^\circ\text{C}$  et  $1090^\circ\text{C}$ , de préférence de  $850$  à  $1000^\circ\text{C}$ .



12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en qu'à l'étape (d), la séparation permet de produire un flux gazeux riche en hydrogène contenant au moins 80% d'hydrogène, de préférence de 99.9 % à 99.99999 % en volume d'hydrogène.

5

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans leur dépendance à la revendication 2, caractérisé en ce que la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par mise en œuvre d'un procédé PSA, d'un procédé TSA ou d'une séparation par perméation membranaire utilisant un ou plusieurs modules membranaire générant, d'une part, ledit flux gazeux riche en hydrogène et, d'autre part, un flux de gaz-déchet.

10

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le flux de gaz-déchet est envoyé vers une unité de cogénération servant à produire de l'électricité, de préférence vers une chaudière.

15

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte l'étape supplémentaire de :

(e) soumettre le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) à une séparation de manière à éliminer au moins une partie des impuretés dioxyde de carbone et/ou vapeur d'eau éventuellement présentes, et produire ainsi une atmosphère gazeuse ayant des teneurs contrôlées en hydrogène, en monoxyde de carbone et en azote.

20

16. Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par mise en œuvre d'un procédé PSA ou d'un procédé TSA mettant en œuvre au moins deux adsorbants fonctionnant en alternance, au moins l'un des adsorbants étant en phase de régénération pendant qu'au moins un autre des adsorbants est en phase de production dudit flux gazeux riche en hydrogène.

25

30

17. Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par perméation membranaire utilisant un ou plusieurs modules membranaire générant, d'une part, ledit flux gazeux

riche en hydrogène et, d'autre part, un flux de gaz-déchets contenant principalement de l'azote et du monoxyde de carbone, et éventuellement de l'hydrogène résiduaire.

5           18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange gazeux obtenu à l'issue de l'étape (c) est exempt de suie.

10           19. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on dispose de moyens (35) permettant de réaliser l'accélération du mélange gazeux obtenu en sortie de réacteur entre lesdites deux zones de réaction et de refroidissement.

20. Installation d'élaboration d'une atmosphère gazeuse ayant des teneurs contrôlées en hydrogène et en monoxyde de carbone, comprenant :

15           - un réacteur d'oxydation catalytique partielle (22) apte à oxyder au moins un hydrocarbure, à une température inférieure à 1200°C, à une pression de 3 à 20 bars, et en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, pour produire de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) et du monoxyde de carbone (CO) ;

20           - des moyens (24) de refroidissement du mélange gazeux obtenu en sortie du dit réacteur, par contact direct avec de l'eau sous pression, jusqu'à une température comprise entre -20°C et +80°C;

25           caractérisée en ce que ledit réacteur et lesdites moyens de refroidissement sont situés dans une seule et même enceinte (31), de manière à réaliser un temps de transport du gaz entre les deux zones de réaction catalytique et de refroidissement qui soit inférieur à quelques dizaines de milli-secondes, préférentiellement inférieur à 50 ms.

30           21. Installation selon la revendication 20, caractérisée en ce que lesdits moyens de refroidissement comprennent une douche d'eau sous pression au sein de laquelle passe le mélange à refroidir.

22. Installation selon la revendication 20 ou 21, caractérisée en ce qu'elle comprend un système déflecteur, situé en aval des moyens de refroidissement,

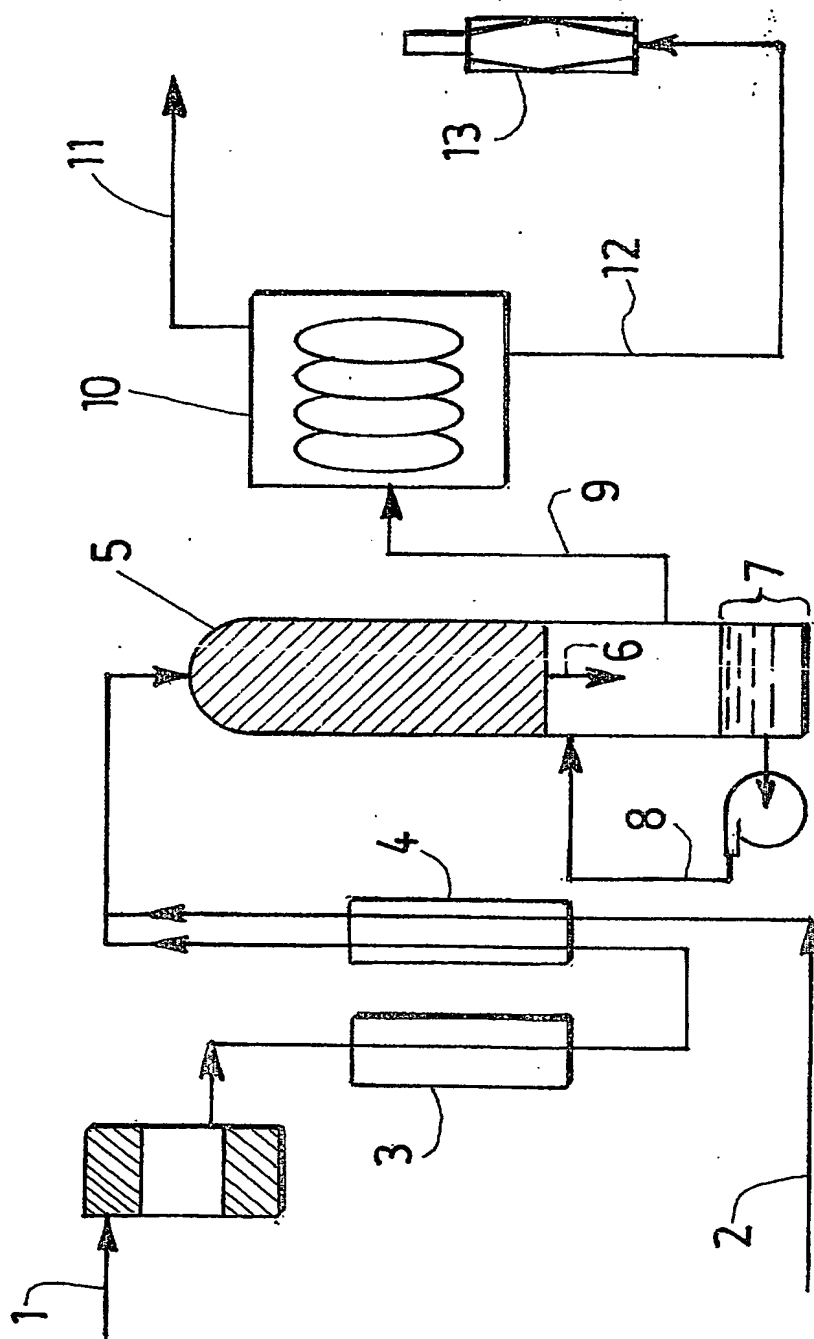
apte à séparer les gouttes d'eau afin d'éviter qu'elles ne soient entraînées par le gaz refroidi.

23. Installation selon l'une des revendications 20 à 22, caractérisée en ce qu'elle comprend un dispositif (26, 27) assurant l'alimentation et la re-circulation de l'eau de refroidissement sous pression.

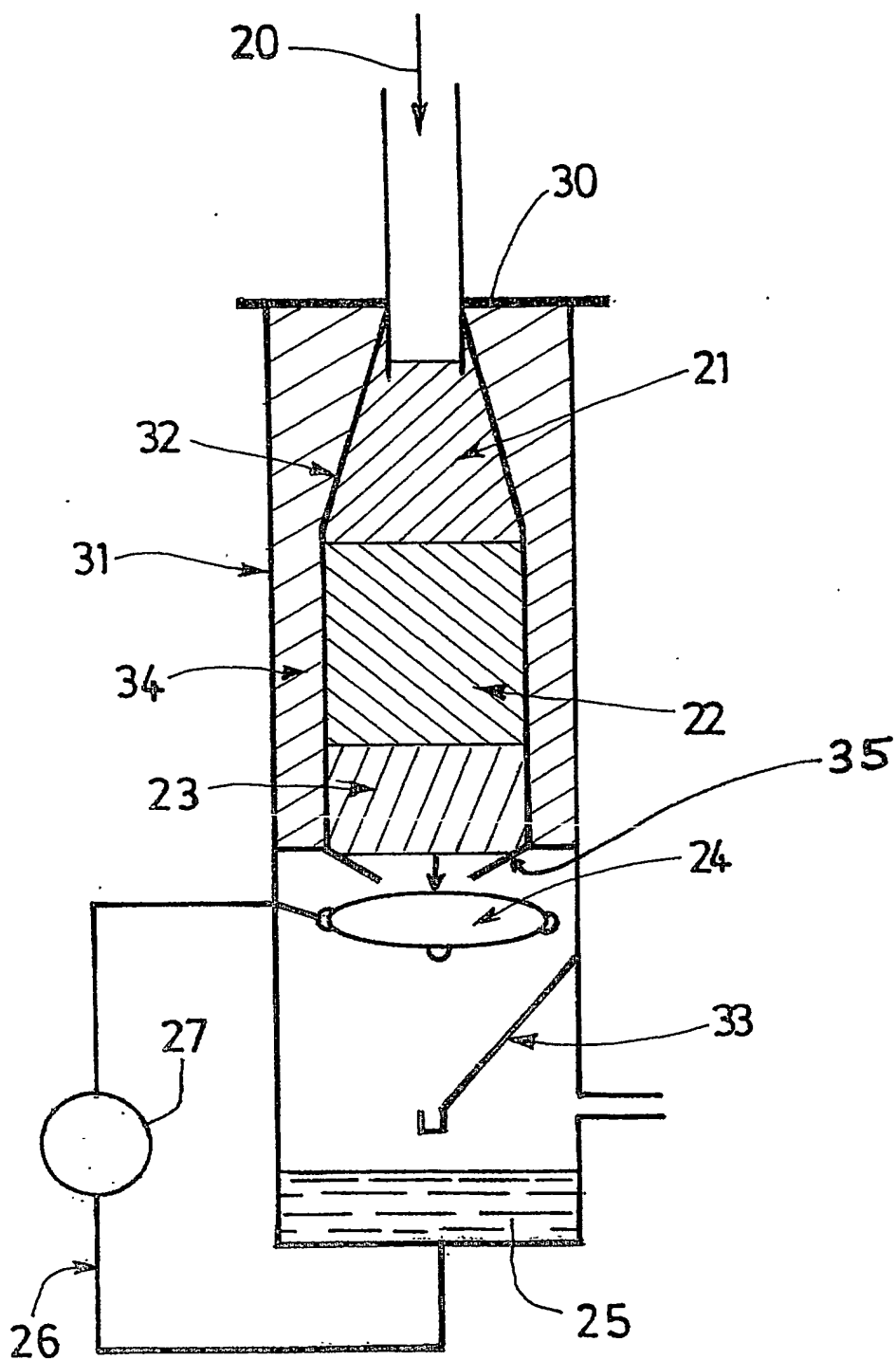
24. Installation selon la revendication 23, caractérisée en ce que ledit dispositif (26, 27) assurant l'alimentation et la re-circulation comprend un système de filtration de l'eau de refroidissement, apte à piéger les particules solides issues du procédé.

25. Installation selon l'une des revendications 20 à 24, caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens, préférentiellement un système de cône inversé (35), situés entre les deux zones de réaction catalytique et de refroidissement, aptes à permettre l'accélération du mélange gazeux obtenu en sortie de réacteur entre lesdites deux zones de réaction et de refroidissement.

---



**FIG.1**

FIG.2

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Article VI



N° 11 235 02

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 113 W / 260399

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		S6079 SMB/MR	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0216015	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de génération d'un mélange de synthèse CO-H2 sous pression par oxydation partielle catalytique en minimisant la formation de suies.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE 75, Quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07 FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		GARY	
<b>Prénoms</b>		Daniel	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	2, allée d'Anjou	
	<b>Code postal et ville</b>	78180	MONTIGNY LE BRETONNEUX
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		MENESES	
<b>Prénoms</b>		David	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	31, rue d'Alleray	
	<b>Code postal et ville</b>	75015	PARIS
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		MULLER	
<b>Prénoms</b>		Clotilde	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	102, rue des Rabats	
	<b>Code postal et ville</b>	92160	ANTONY
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Le 13 décembre 2002  MELLUL-BENDELAC Sylvie			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT/FR2003/050168**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**